

Japanese Patent Application Laid-open No. 62-234552

19. Japanese Patent and Trademark Office

12. Publication of Japanese Patent Application (A)

51 Int. Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 35/04

Internal Reference No. 7158-4G

43. Publication Date: October 14, 1987

Number of Inventions: 1

Examination Request: Not done

54. Invention Title: CATALYTIC STRUCTURE

21. Japanese Patent Application No. 61-74356

22. Filing Date: April 2, 1986

72. Inventor: Takafuru KOBAYASHI

c/o Nagasaki Zosenjo,

Mitsubishi Heavy Industry Ltd.

1-1, Akunoura-machi, Nagasaki-shi

72. Inventor: Masafumi YOSHIMOTO

c/o Sakai Chemical Industry Co., Ltd.

5-1, Ebisujima-cho, Sakai-shi

72. Inventor: Shoichi TAMURA

c/o Sakai Chemical Industry Co., Ltd.

5-1, Ebisujima-cho, Sakai-shi

71. Applicant: Mitsubishi Heavy Industry Ltd.

5-1, Marunouchi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo

71. Applicant: Sakai Chemical Industry Co., Ltd.

5-1, Ebisujima-cho, Sakai-shi

74. Representative: Patent Attorney, Akira UCHIDA

and two others

## Specification

1. Invention Title:

CATALYTIC STRUCTURE

2. Claims

[Claim 1] A catalytic structure having a honeycomb structure, characterized in that the outer wall thickness

of the structure is 2 mm or more when the pitch between the honeycomb structure walls of the structural body is 7 mm, the outer wall thickness of the structure is  $(2 \times 21/n)$  mm or more (note: n is the number of walls in the honeycomb structure) when the pitch between honeycomb structure walls of the structural body is not 7 mm, the wall thickness of the outer wall corners is 1.1 times or more of the outer wall thickness and the cross sectional areas combining the outer walls of the inner wall part of the honeycomb structure and the outer wall corners are shaped to be gradually enlarged toward the outer walls and the outer wall corners.

### 3. Detailed Explanation of the Invention

#### [Industrial Applicability]

This invention is related with the improvement of the catalytic structure having a honeycomb structure which is a honeycomb structure (including a lattice shaped structure) used for eliminating Nitrogen Oxide discharged from heat power plants and other factories.

#### [Conventional Art]

Recently, under the environmental restriction control, the dry system smoke exhaust denitration apparatus which eliminates Nitrogen Oxide included in exhaust gas discharged from various combustion apparatuses by catalytic reduction while ammonia exists, comes to be largely used since it has more advantages than the wet type denitration apparatus has. Especially, the denitration apparatus using a catalyst for eliminating Nitrogen Oxide comprising a honeycomb structure has many advantages such as having a simple structure, causing less pressure loss and having less clogging of catalyst by dust contained in exhaust gas.

However, a catalyst used for denitration needs to have enough strength to withstand the exhaust gas pressure, air

column vibration and the like in order to be loaded in a reactor vessel to eliminate Nitrogen Oxide contained in the exhaust gas.

Generally, the efficiency of the honeycomb structured denitration catalytic structure tends to become poor when it is strengthened and the efficiency of the denitration catalytic structure tends to become greater when the gas contacting area becomes larger. For greater efficiency, the inner wall thickness of the honeycomb structure should rather be as thin as possible, but a certain level of the wall thickness is required for the strength of the catalytic structure, which makes difficult for developing a highly efficient catalyst.

[Problems to be Solved by the Invention]

The purpose of the invention is to provide a catalytic structure of high efficiency and strength which reasonably fulfills the contradicting requirements of improving efficiency and strength at the same time which the conventional honeycomb structure essentially faces.

[Means to Solve the Problems]

In this invention, in terms of the strength of the honeycomb structured catalytic structure, the structure is to be supported by the outer structure (including the outer walls, outer wall corners and the parts combining the inner walls, the outer walls and outer wall corners) while the catalyst function is to be supported by the inner walls.

That is, in this invention, the catalytic structure having a honeycomb structure is provided, wherein the outer wall thickness of the catalytic structure is 2 mm or more when the pitch between walls of honeycomb structure walls of the structural body is 7 mm, the outer wall thickness of the structure is  $(2 \times 21/n)$  mm or more (note: n is the number of walls in the honeycomb structure) when the pitch between honeycomb structure walls of the structural body is not 7 mm, the wall thickness of the outer wall corners is 1.1

times or more of the outer wall thickness and the cross sectional areas combining the outer walls of the inner wall part of the honeycomb structure and the outer wall corners are shaped to be gradually enlarged toward the outer walls and the outer wall corners.

[Operation of the Invention]

The whole strength of the catalyst is improved by thickening the outer walls and the outer wall corners of the catalytic structure or by enlarging the cross sectional areas of combining the outer walls of the inner wall part of the honeycomb structure and the outer wall corners so that the outermost periphery of the catalyst can be a supportive member.

The invention is explained in the following Figures.

In Fig. 1, the cross sectional view of lattice shaped catalytic structure as a typical example of honeycomb structured catalytic structure. In this catalytic structure, the outer wall thickness (referred as  $T$ ) is the same as the thickness of the outer wall corner 2 (referred as  $T_e$ ) and about 1.3 times as thick as that of the inner wall 3 (referred as  $t$ ), which is difficult to obtain the necessary strength unless the strength of the catalytic material is increased. The numeral 4 means the pitch between the inner walls 3 and 1 (referred as  $P$ ) and the numeral 5 means the pitch between the inner walls 3 (also referred as  $P$ .)

However, as shown in Fig. 4, it is found that the catalytic activity is lowered when the strength of the catalytic material is increased. The pores essentially held by the catalytic material are necessarily decreased so that the structure holding the same catalytic material can be strengthened, which can be naturally presumed from the general characteristics of the catalyst having the activity lowered when the pores are decreased.

Base on the above, the inventors of this invention

conducted the various tests in order to improve the strength of the catalytic structure, not the strength of the catalytic material and found the following method is effective and possibly adopted for the manufacture.

(1) As for the size of the catalytic structure, due to the limitation in terms of the manufacture, the largest cross sectional area is  $200 \text{ mm}^2$  and the length is 1200 mm or less. Normally, the catalytic structure of the cross sectional area  $150 \text{ mm}^2$  and the length 1000 mm or less is used. The inventors conducted the tests to specify the relation between the outer wall thickness and the strength of the catalytic structure in case of the catalytic structure of the space (pitch) between walls as 7 mm and the number of walls as 21. The following results were obtained as shown in Fig. 5. In Fig. 5, the black dots are data of the outer walls and the white dots are data of the outer wall corners.

In the relation between the outer wall thickness and the strength of the catalytic structure, as shown in Fig. 5, the strength is increased as the outer walls become thicker, however, the increasing ratio of the strength is lessened when the outer wall thickness is 2 mm or more. Furthermore, the thickness of the outer wall corners have to be increased by 10% of the outer wall thickness so that the strength of the outer wall corners can be the same as the strength of the outer walls.

The above is the testing result of the catalytic structure of the pitch as 7 mm and the number of walls as 21. In other cases than the catalytic structure of the pitch as 7 mm, the increasing ratio of the strength is lessened when the outer wall thickness is  $2 \times 21/n$  mm or more (note: n is the number of walls in the honeycomb structure.) Same as above case, the thickness of the outer wall corners have to be increased by 10% of the outer wall thickness so that the strength of the outer wall corners can be the same as the strength of the outer walls.

However, as the outer walls and outer wall corners become

thickened, the porosity of the catalytic structure is decreased and naturally there is the maximum limit of the thickness of these parts.

Therefore, generally, in the catalytic structure of the pitch 7 mm, the outer wall thickness should preferably be 2 mm (or slightly thicker than that), and in other catalytic structure of the pitch not being 7 mm, the outer wall thickness should preferably be  $(2 \times 21/n)$  mm (or slightly thicker than that.) In addition to that, the thickness of the outer wall corners should preferably be 1.1 times (or slightly more than that) as that of the outer walls.

(2) Since this invention is meant to keep the strength of the catalyst structure in the periphery, the test of specifying the shape of part combining the outer walls, outer wall corners and the inner walls. As the result, as shown in the inscribing circle shape of Fig. 2 and in the shape having corners of Fig. 3, the structure should preferably be shaped as the thickness of the adhesion part which combines the outer wall of the inner wall part of the honeycomb structure and the outer wall corners is shaped to be gradually enlarged toward the outer walls and the outer wall corners. In Figs. 2 and 3, the same numerals of Fig. 1 refer to the same things as those in Fig. 1 and the numeral 6 refers to the corner length (a). Furthermore, the two-dot chain lines are hypothetical lines.

In the shape having corners, as shown in Fig. 6, the shape of isosceles triangle with a 45-degree is the most effective if the corner part areas are equally the same size and as shown in Fig. 7, the corner length (a) should preferably be the same as the outer wall thickness or more.

#### [Invention Effect]

By providing the necessary strength to the catalytic structure at the only periphery parts, the catalytic material itself is not required too much strength, so that the manufacture of the highly active catalyst can be

possible. Furthermore, due to the same reason, the inner wall part of the catalyst can be thinned and the catalyst can be activated due to the increase of contacting area of the catalyst.

#### 4. Brief Explanation of Drawings

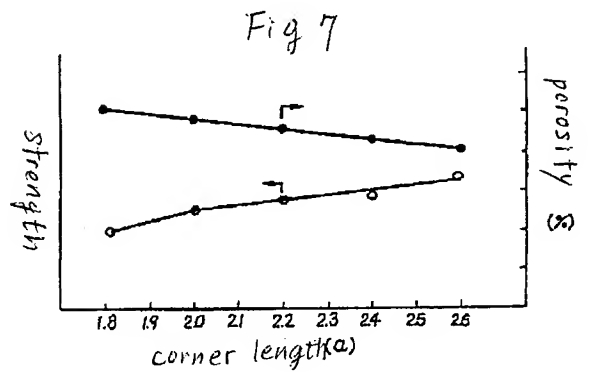
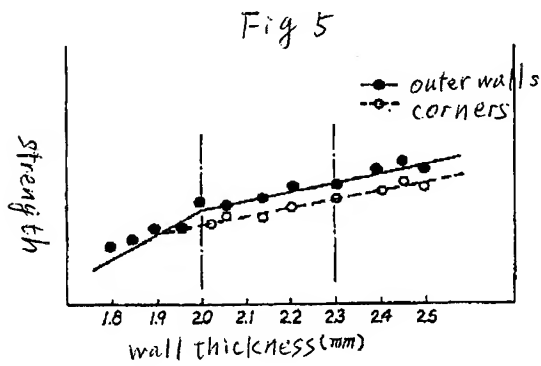
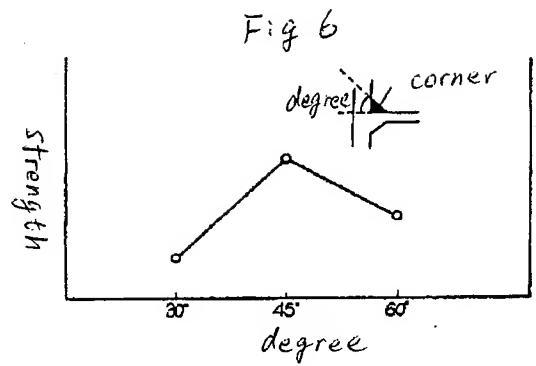
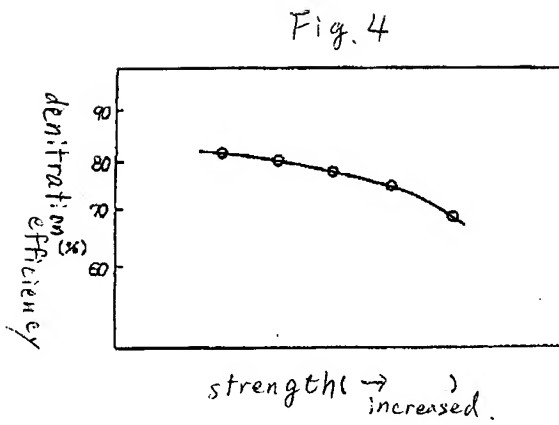
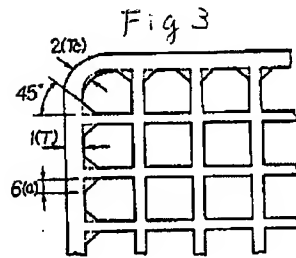
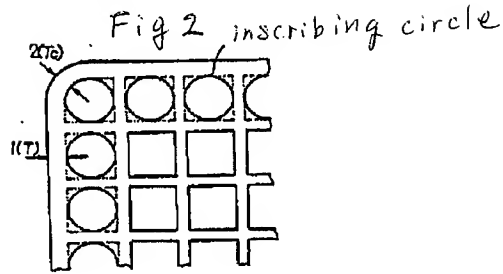
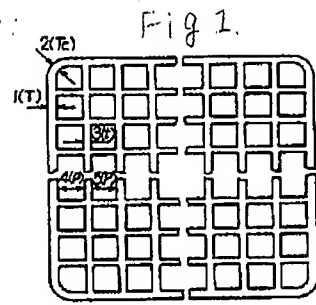
Fig. 1 shows the cross sectional view of the lattice shaped catalytic structure explaining the honeycomb structured catalytic structure in this invention and also in the conventional example. Figs. 2 and 3 show the cross sectional views of the periphery structure of the lattice shaped catalytic structure explaining the embodiment of the catalytic structure in the invention. Fig. 4 shows the graphic chart of the relation between the strength of the catalytic material and the catalytic activity. Fig. 5 shows the graphic chart of the relation between the thickness of the outer walls and that of the corners of the catalytic structure. Fig. 6 shows the graphic chart of the relation between the degree of outer wall corners and the strength of the catalytic structure. Fig. 7 shows the graphic chart of the relation between the corner length of the outer walls and the strength of the catalytic structure.

Co-representative: Akira UCHIDA

Co-representative: Ryoichi HAGIWARA

Co-representative: Atsuo ANZAI

62-234552





⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-234552

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>  
B 01 J 35/04

識別記号 庁内整理番号  
7158-4G

④ 公開 昭和62年(1987)10月14日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑬ 発明の名称 触媒構造体

⑰ 特 願 昭61-74356

⑱ 出 願 昭61(1986)4月2日

⑭ 発 明 者 小 林 敬 古 長崎市飽の浦町1番1号 三菱重工業株式会社長崎造船所内  
⑭ 発 明 者 吉 本 雅 文 堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内  
⑭ 発 明 者 田 村 祥 一 堺市戎島町5丁1番地 堺化学工業株式会社内  
⑯ 出 願 人 三菱重工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番1号  
⑯ 出 願 人 堺化学工業株式会社 堺市戎島町5丁1番地  
⑰ 復代理人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒構造体

2. 特許請求の範囲

ハニカム構造を有する触媒構造体であつて、  
該構造体のハニカム構造の壁と壁との間のピッチが7mmある場合は該構造体の外壁厚さを2mm以上、該ピッチがそれ以外である場合は $(2 \times 21/\pi)$ mm(但し、 $\pi$ はハニカム構造の壁数)以上とし、外壁コーナ部の壁厚を外壁厚の1.1倍以上とし、かつハニカム構造の内壁部の外壁部及び外壁コーナ部との接合部断面積を外壁及び外壁コーナ部に向つて漸増させる形状としてなることを特徴とする触媒構造体。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハニカム構造を有する触媒構造体の改良に関し、火力発電所および各種工場等より排出される窒素酸化物の除去に使用されているハニカム構造(格子状構造を含む)を有する触

媒構造体に関するものである。

(従来の技術)

最近、環境規制上各種の燃焼装置より排出される排ガス中の窒素酸化物をアンモニアの存在下で接触還元除去する乾式排煙脱硝装置は、湿式脱硝装置に比べ多くの利点を有するので近時多く使用されるようになった。中でもハニカム構造体よりなる窒素酸化物除却用触媒を用いた脱硝装置は、構造が簡単で圧力損失が少なく、かつ排ガス中に含まれているダストによる触媒の目詰りが少ない等の優れた利点を数多く有するため、最も多く実用化されている。

しかしながら脱硝に用いられる触媒は、反応器に充填し排ガス中の窒素酸化物を除去するため、排ガス圧力及び気柱振動等に十分耐える強度を有する必要がある。

一般的にハニカム状脱硝触媒構造体は強度を強くすると性能が低下する傾向があり、又該脱硝触媒構造体はガスの接触する面積が増大するほど性能が向上する。性能向上のためにはハニ

カム構造の内壁厚をできる限り薄くするほうが良いが、該触媒構造体の必要強度上、壁厚は一定以上に限定され、高効率な触媒の開発が困難な状況であつた。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は上述したような従来のハニカム状触媒構造体に本質的に存在する性能向上と強度向上の相反する物性を、合目的に解決し、性能・強度とも優れた触媒構造体を提供しようとするものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は上述した問題点を解決するために、ハニカム状触媒構造物の強度を該構造物を外用部構造(外壁、外壁コーナ部と、それらと内壁との接合部)で、触媒性能を内壁で負担させるようにしたものである。

すなわち本発明はハニカム構造を有する触媒構造体であつて、該構造体のハニカム構造の壁と壁との間のピッチが7mmある場合は該構造体の外壁厚さを2mm以上、該ピッチがそれ以外で

ある場合は $(2 \times 21/n)$ mm(但し、 $n$ はハニカム構造の壁数)以上とし、外壁コーナ部の壁厚を外壁厚の1.1倍以上とし、かつハニカム構造の内壁部の外壁部及び外壁コーナ部との接合部断面積を外壁及び外壁コーナ部に向つて漸増させる形状としてなることを特徴とする触媒構造体である。

(作用)

触媒構造体の外壁厚さ及び外壁コーナ部厚さを厚くするか、又は内壁と外壁との接合部断面積を増加させることにより触媒最外周部を構造体の強度部材とし、触媒全体の強度を向上させる。

以下、本発明を図面によつて更に詳述する。

第1図に代表的ハニカム状触媒構造体である格子状触媒構造体の断面を示す。現状触媒構造体では外壁1の厚さ(T)は外壁コーナ部2の厚さ( $T_0$ )と同一厚さであり、内壁3の厚さ(t)の約1.3倍程度の厚さとなつてゐるが、現状では触媒材質の強度を増加させないと触媒構造体

の強度を必要以上にすることが困難な状況である。なお第1図中、4は内壁3と外壁1とのピッチ(P)、5は内壁3間のピッチ(P)である。

ところが第4図に示す通り触媒材質の強度を上昇させると触媒活性が低下することが判明している。これは同一触媒材質の構造体で強度を強くするためには、触媒材質が本来有する細孔を減少させる必要があり、細孔が減少すれば触媒活性が低下する触媒の一般的性格からも当然推定しうることである。

以上の事実より触媒材質の強度を高めることなく触媒構造体強度を向上させんとして本発明者らは種々テストを行い下記方法が有効でかつ製造可能であることが判つた。

- (1) 触媒構造体の大きさは製造上の限界から、最大断面積 $200\text{mm}^2$ 、長さ $1200\text{mm}$ 以下であり、通常使用されているものは断面積 $150\text{mm}^2$ 、長さ $1000\text{mm}$ 以下である。そこで本発明者らは、壁と壁との間隔(ピッチ)7mm、壁数21個の触媒構造体につき、外壁

の厚さと触媒構造体の強度の関係につきテストした結果、第5図に示したような結果が得られた。第5図において黒丸は外壁部、白丸は外壁コーナ部のデータである。

触媒の外壁厚さと強度の関係は、この第5図から判るように強度は外壁厚さが厚くなるに従つて増加するが、外壁厚さ2mm以上では増加率は減少する傾向にある。又、外壁コーナ部の強度は外壁と同一強度とするためには、外壁の厚さより10%増加する必要があることがわかる。

以上は、ピッチ7mm、壁数21個の触媒構造物をテストした結果であるが、ピッチ7mm以外の触媒構造物の場合には、外壁の厚さが $2 \times 21/n$  ( $n$ は壁数)mm以上で触媒構造物の増加率は減少することがわかつた。この際においても外壁コーナ部の強度を外壁と同一とするためには、外壁の厚さより10%増加させる必要があつた。

しかしながら、外壁及び外壁コーナ部の厚

さを厚くするにしたがつて触媒構造体の空隙率は減少するので、当然これら厚さの上限は制限されることは言うまでもない。

従つて、一般的にはピッチ7mmの触媒構造体においては、外壁の厚さを2mm（又はそれよりやや厚め）、それ以外のピッチの触媒構造体においては外壁の厚さを $(2 \times 21/n)$ mm（又はそれよりやや厚め）に設定し、かつ外壁コーナ部の厚さを外壁の厚さの1.1倍（又はそれよりやや厚め）に設定するのがよい。

- (2) 又、本発明は外周部構造で触媒構造体の強度を保持するものであるので、外壁及び外壁コーナ部と内壁との接合部の形状をテストした結果、第2図に示す内嵌円形状及び第3図に示すコーナ付き形状のように、内壁部の外壁及び外壁コーナ部との接合厚さを外壁及び外壁コーナ部に向つて漸増させる形状とするのがよいことがわかつた。なお、第2図、第3図において第1図と同一符号は第1図と同一部を示し、 $a$ はコーナ部の長さ( $a$ )を示す。

又2点鎖線は仮想線である。

又コーナ付き形状は第4図に示す通りコーナ部面積が一定ならば45°の二等辺三角形の形状の場合がもつともすぐれており、第7図に示す通りコーナ部長さ( $a$ )は外壁厚さ以上とすることが好ましい。

#### 〔発明の効果〕

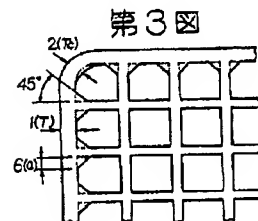
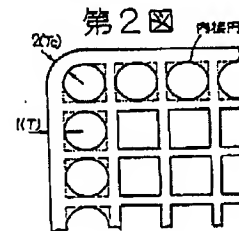
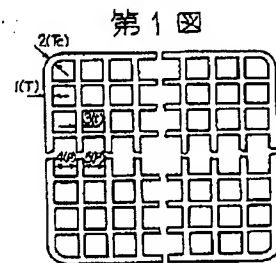
触媒構造体の必要強度を外周部構造のみで保持することにより触媒材質自身の強度がそれほど必要なくなり、高活性触媒の製造が可能となる。又、触媒内壁を同一理由により薄肉化が可能になり、触媒の接触面の増加により高活性化が可能となる。

#### 4. 図面の簡単な説明

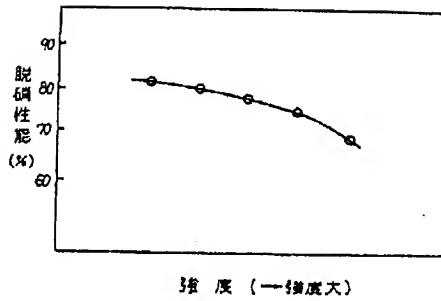
第1図は、本発明及び従来のハニカム状触媒構造体を説明するためのもので格子状触媒構造物の断面図、第2図及び第3図は本発明触媒構造物の実施態様を説明するためのもので、格子状触媒構造物の外周部構造の断面図、第4図は触媒材質強度と触媒活性の関係を示すグラフ、

第5図は触媒構造体の外壁厚さ及びコーナ部厚さと強度の関係を示すグラフ、第6図は触媒構造体の外壁コーナ部の角度と強度の関係を示すグラフ、第7図は触媒構造体の外壁コーナ部の長さとの関係を示すグラフである。

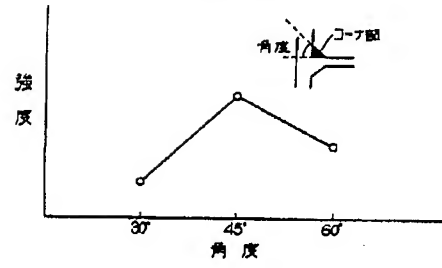
復代理人	内	田	明
復代理人	秋	原	亮一
復代理人	安	西	篤夫



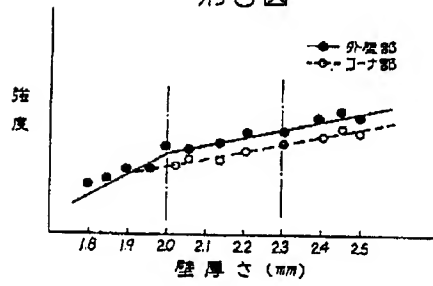
第4図



第6図



第5図



第7図

